

molasses 66

CLIPPEDIMAGE= JP407192731A

PAT-NO: JP407192731A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 07192731 A

TITLE: NEGATIVE ACTIVE MATERIAL USING GA AS MAIN COMPONENT  
AND SECONDARY  
BATTERY USING THIS ACTIVE MATERIAL

PUBN-DATE: July 28, 1995

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

ONOE, TAKASHI

NIITSU, YASUHIKO

KITAMURA, TOSHIYA

SATO, FUMIHIRO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

DOWA MINING CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP06044887

APPL-DATE: February 18, 1994

INT-CL (IPC): H01M004/38

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a secondary battery with high voltage compared with the conventional battery, no deposition of dendrites attendant on charge/discharge cycles, and relatively easy handling capability by using a porous carbon electrode into which metallic gallium or a gallium alloy is filled as a negative electrode.

CONSTITUTION: Cobalt powder, zinc powder, and carboxymethylcellulose are added to nickel hydroxide powder, adequate amount of water is added to the mixture to form paste, a nickel foam is coated with the paste

obtained, dried, then pressed to form a positive electrode 6. Graphite powder, activated carbon powder, and animal protein are added to hard charcoal powder, and the mixture obtained is kneaded with coal tar, molasses, and wood tar, then the kneaded material is press-molded in a mold at a specified pressure to bury them in the activated carbon. The molded body is baked and sintered, and a plurality of holes are installed in the sintered body to form a carbon electrode 1. Metallic gallium 2 is put into the carbon electrode 1 to form a current collector, and a current carrying plate is arranged at the tip of the current collector to form a negative electrode 5. The negative electrode 5 and the positive electrode 6 are arranged in an electrolytic bath, and potassium hydroxide aqueous solution is used as an electrolyte 4 to form a secondary battery.

Koff

COPYRIGHT: (C)1995, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-192731

(43) 公開日 平成7年(1995)7月28日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 M 4/38

識別記号

Z

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-44887

(22) 出願日 平成6年(1994)2月18日

(31) 優先権主張番号 特願平5-314185

(32) 優先日 平5(1993)11月19日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000224798

同和鉱業株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号

(72) 発明者 尾上 喬

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同

和鉱業株式会社内

(72) 発明者 新津 靖彦

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同

和鉱業株式会社内

(72) 発明者 北村 利哉

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同

和鉱業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 丸岡 政彦

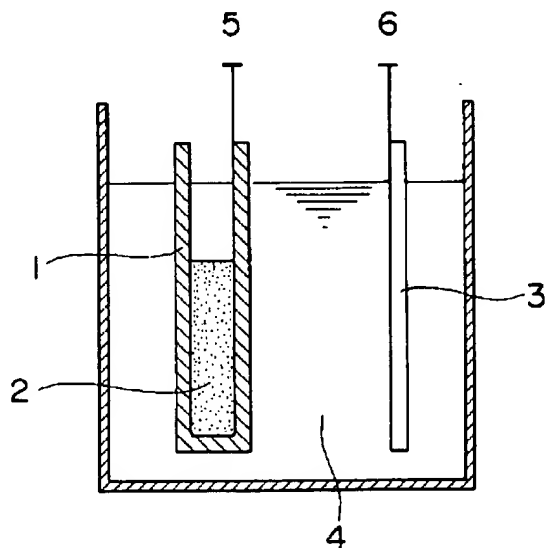
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 Gaを主成分とする負極活物質およびそれをを用いる二次電池

(57) 【要約】

【目的】 従来実用化されていた負極活物質はその種類が少ないため、電池が有する欠点を十分に補い得なかったことに鑑み、新規な負極活物質とこれを用いる二次電池を開発し、上記欠点を補い得るようにすること。

【構成】 電解液が浸透し得るように構成した容器状の多孔質炭素極1中に室温で液状の金属Ga 2を充填して構成した電極および水酸化ニッケル極3を電解液4中に浸してそれぞれ負極5および正極6とした二次電池である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属GaまたはGa合金を主成分として構成されていることを特徴とする二次電池用負極活物質。

【請求項2】 負極として金属GaまたはGa合金を主成分とした活物質を用いて構成された電池であることを特徴とする二次電池。

【請求項3】 負極として多孔体内部に金属GaまたはGa合金のいずれかを充填した集電体を用いて構成された電池であることを特徴とする二次電池。

【請求項4】 正極として水酸化ニッケル極、酸化銀極、空気極のいずれか1つを用いることを特徴とする、請求項2または請求項3に記載の二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、従来使用されていなかった金属元素またはその合金を主成分として含む新規な負極活物質に関し、さらに詳しくは金属GaまたはGa合金を主成分とする負極活物質を充填した集電体を負極として用いることを特徴とする新規な二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来から二次電池用の負極活物質として種々の物質を単独または組合わせて使用することが研究されてきたが、実用化することができた二次電池用負極活物質は、鉛蓄電池用の鉛、ニッケルカドミウム電池用のカドミウム、水素電池用の水素吸蔵合金、アルカリ電池における亜鉛、リチウム電池におけるリチウム等に限定されていた。

【0003】このように従来技術においては電池の基本性能を左右する負極活物質の種類に限られていたため実用になる二次電池の種類が少なく、これらの電池だけでは互いの電池が有する欠点を十分に補うことはできず、このため、次のような問題があった

- ①充放電にともない、電極表面にデンドライトが生成する。
- ②活物質そのもの、あるいは充放電時に析出する物質の電気伝導性が低く、大きな電流を取り出しにくい。
- ③取り出せる電圧が低い。
- ④化学的に活性な物質であるためにハンドリングに難がある。
- ⑤毒性がある。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】上述のように従来の二次電池は、実用化されている電池の種類が少ないことから、互いの短所を補うことができないことに鑑み、本発明はこれらの短所を補うことのできる新規な負極活物質とこれらからなる負極用電極の開発を行い、さらにこれら水酸化ニッケル極、酸化銀極、空気極等種々の正極と組合わせて構成される新規な二次電池の提供を目的と

するものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は斯かる課題を解決するために鋭意研究した結果、電解液が浸透するように構成した多孔質の炭素極中に室温で液体となる金属GaまたはGa合金を充填して、Gaが常に電解液にさらされるような状態にすれば、Gaが負極活物質として使えることを見だし、本発明を提供することができた。

【0006】すなわち本発明は、第1に、金属GaまたはGa合金を主成分として構成されていることを特徴とする二次電池用負極活物質；第2に、負極として金属GaまたはGa合金を主成分とした活物質を用いて構成された電池であることを特徴とする二次電池；第3に、負極として多孔体内部に金属GaまたはGa合金のいずれかを充填した集電体を用いて構成された電池であることを特徴とする二次電池；第4に、正極として水酸化ニッケル極、酸化銀極、空気極のいずれか1つを用い、負極として金属GaまたはGa合金を主成分とした活物質を用いるかあるいは負極として多孔体内部に金属GaまたはGa合金のいずれかを充填した集電体を用いて構成された電池であることを特徴とする二次電池である。

## 【0007】

【作用】本発明の二次電池の集電体材料としては、炭素極からなる多孔質電気伝導性材料を用いるが、この場合の炭素極は例えば以下のように作成する。

【0008】まず、300 $\mu$ m以下の粒状に粉碎した硬質木炭にグラファイト粉末と活性炭を10～40wt%、さらに動物性蛋白質を10～50wt%加えた後、適量のコールタール、糖蜜、木タール等を添加して練り合わせる。

【0009】次いで、該混合液を金型に入れ、2～10kg/cm<sup>2</sup>の圧力をかけてプレス成型し、活性炭中に埋めこんで900℃、2時間の焼成、焼結を行って、混合粉中の動物性蛋白質を溶解、蒸発させ多孔質の焼結体を得る。このようにして得た焼結体に、ドリルなどによって1～複数個の穴を開け、図2に示す構造の炭素極を形成する。

【0010】負極活物質としては金属GaまたはGa合金を用いるが、次に示す例では、Ga合金は、Gaとして同和鉱業製の純度99.5%～99.999%の素材を、Inとして同和鉱業製の純度99.5%～99.999%の素材を用い、両者を目的の比率となるように混合して、30～50℃に加熱しながら合金化を行う。

【0011】次いで上記金属GaまたはGa-In合金から成る負極活物質を、上述のように形成された多孔質集電体である炭素極中に数g滴下して、電極とし、図1に示す構造の電池を構成する。

【0012】このようにして得られた電極は、多孔質のため電解液が電極内部まで浸透するので、極中のGa、

あるいはGaIn合金の表面と電解液が常に好適な状態で接触し、さらに充放電時に生成する $GaO_3^{3-}$ あるいは、 $HGaO_3^{2-}$ などのイオンが可逆的に透過することができるので、二次電池の電極として有利であることが判明した。

【0013】本発明に用いるGaは、融点29.8℃の室温付近で液状体となる金属であるが、Inによって合金化するとさらに融点が下がるためInとの合金を使用すれば液状体として用いる温度範囲を広げる効果がある。さらにInには水素過電圧を上昇させる効果があることも確認された。

【0014】尚、本発明におけるGa合金としては、上記Inとの合金の他、Zn、Snとの合金も使用することができ、上記同様の効果を呈する。この場合Ga合金の好ましい範囲はInが1~40wt%、Snが1~30wt%、Znが1~10wt%の範囲である。

【0015】これらの負極活物質を多孔質炭素極に充填して、二次電池の負極として用いた場合、金属GaまたはGa合金は液状体で存在するため、従来電池の負極活物質であるAg、Zn、Pbのように充放電時のデンドライトを生成しないことに加えて、液状体であることから電極反応表面が常に新しく活性な状態にあり、電極反応にとって有利であることが明白となった。

【0016】さらに本発明負極活物質として使用するGaやInは、従来の活物質であるHgやCdのように毒性を有していない上、炭素極の炭素同様GaおよびInも電気に対して良導体であることから、電池に使用して大きな電流値を得ることができる。

【0017】以下、実施例をもって詳細に説明するが、本発明の範囲はこれらに限定されるものではない。

【0018】

【実施例1】まず水酸化ニッケル粉末（和光純薬工業（株）製）に、Co粉末（高純度化学（株）製、純度99%UP）を4wt%、Zn粉末（高純度化学（株）製、純度99%UP）を9wt%、CM-セルロース（和光純薬工業（株）製）を0.2wt%の割合で添加して、さらに適量の水を加えてペースト化し、次いで該ペーストをニッケルフォーム（住友電工（株）製）に塗り込み、乾燥後に1t/cm<sup>2</sup>の圧力でプレス成形して電極面積が16cm<sup>2</sup>（4×4）である極板を得、これを正極とした。

【0019】別途、300μm以下に粉碎した硬質木炭粉末に、グラファイト粉末と活性炭を20wt%、さらに動物性蛋白質を30wt%加えた後、コーラル、糖蜜、木タールを合わせて3wt%添加して練り合わせ、次いで金型内で5kg/cm<sup>2</sup>の圧力でプレス成形したものを活性炭中に埋め込んで900℃、2時間の焼成・焼結を行って得た焼結体に、複数の穴を開けて炭素極とした。

【0020】次いで該炭素極は、図2に示すように金属Gaを2g入れた集電体となし、先端に通電板を設けて負極を形成するが、該負極と上記正極とを図1に示すよ

うに電解槽に取付け、電解液として30wt%水酸化カリウム水溶液を用いて二次電池を形成した。

【0021】該二次電池を用いて50mAの充電を3時間、次いで50mAの放電を終止電圧が0.8Vとなるように設定し、25℃の温度で充放電サイクル試験を行った。このうち充放電サイクル回数49回目と50回目の結果を図3に示した。この図から本電池は二次電池として機能していることが明らかである。

【0022】また、図3からわかるように本実施例の電池の電圧は、単電池開路電圧で約1.7Vであり、一方、放電時の電圧は約1.6~1.3Vであり、従来のニッケル-カドミウム電池や水素吸蔵電池より高い電圧を示すことがわかった。さらに本発明二次電池は、充放電に伴うデンドライトの析出が見られず、長期使用に耐え得ることがわかった。

【0023】

【実施例2】図4に示すように正極6に空気極を、負極5に実施例1に示したGa充填多孔質炭素極1を用いた他、負極充電用の電極には、充電用炭素極8を用いた。空気極は触媒のPtを含むアセチレンブラックに、結着剤や攪水剤の作用を持つPTFEを適量加えて混合し、次いでこの混合粉を適当な大きさに圧延し、集電体のNi網上に圧着して電極としたものである。

【0024】電解液には、30wt%水酸化カリウム水溶液を用い、実施例1同様に50mAの充電を3時間、50mAの放電を終止電圧が0.8Vとなるように設定し、25℃の温度で充放電サイクル試験を行った。このうち充放電サイクル回数が3回目と4回目の結果を図5にまとめた。

【0025】この結果、本電池の単電池開路電圧は実施例1に比べ若干おとるものの約1.4Vで、放電時の電圧は約1.0~0.8Vであったが、従来品に比較すると同等のものであった。

【0026】

【実施例3】図6に示すように正極6に酸化銀極9を、負極5に実施例1に示したGa充填多孔質炭素極1を用いた。酸化銀極は、酸化銀（同和鉱業（株）製）85wt%にケチエンブラック（ライオン（株）製）10wt%、PTFE 5wt%を混合し、次いでこの混合粉を適当な大きさに圧延し、集電体のNi網上に圧着し電極とした。

【0027】電解液には、30wt%水酸化カリウム水溶液を用い、実施例1と同様に50mAの充電を3時間、50mAの放電を終止電圧が0.8Vとなるように設定し、25℃の温度で充放電サイクル試験を行った。

【0028】このうち充放電サイクル回数、18回目と19回目の結果を図7に示す。この結果充電末期に過充電による電圧上昇と、放電直後に約0.7Vという比較的大きなIRドロップが見られるが、放電時の電圧は1.55~0.8Vで、充放電可能な二次電池として機

5

能していることが確認された。

【0029】以上から負極として金属GaまたはGa合金を充填した多孔質炭素極を用いた場合、正極として従来のニッケル極、酸化銀極や空気極でもよく、用途に応じて使用できることが確認できた。

【0030】

【発明の効果】上述のように本発明は、主成分として金属GaまたはGa合金を用いた新規な負極活物質および金属GaまたはGa合金を充填した多孔質炭素極を負極とする二次電池を提供するものである。本発明の二次電池は従来電池に比較して高電圧を有する等の効果を有する他、充放電に伴う dendrite 析出もなく、ハンドリングも比較的容易である等の利点を併せて有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明二次電池の概略断面図である。

【図2】本発明電池を構成する多孔質炭素極の斜視図である。

6

【図3】実施例1における充放電特性図である。

【図4】実施例2における二次電池の概略断面図である。

【図5】実施例2における充放電特性図である。

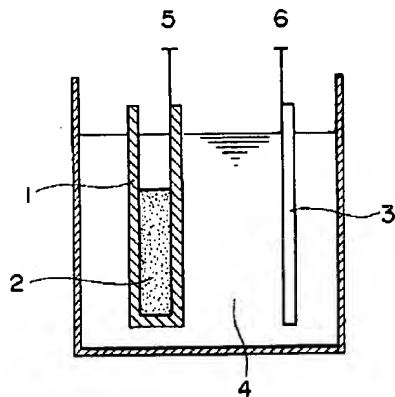
【図6】実施例3における二次電池の概略断面図である。

【図7】実施例3における充放電特性図である。

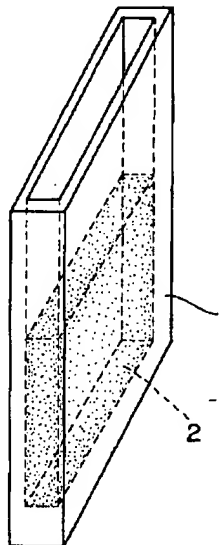
【符号の説明】

- |   |          |
|---|----------|
| 1 | 多孔質炭素極   |
| 2 | 金属Ga     |
| 3 | 水酸化ニッケル極 |
| 4 | 電解液      |
| 5 | 負極       |
| 6 | 正極       |
| 7 | 空気極      |
| 8 | 充電用炭素極   |
| 9 | 酸化銀極     |

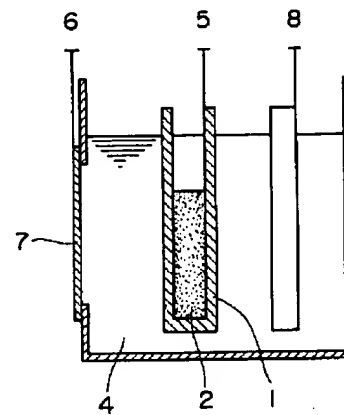
【図1】



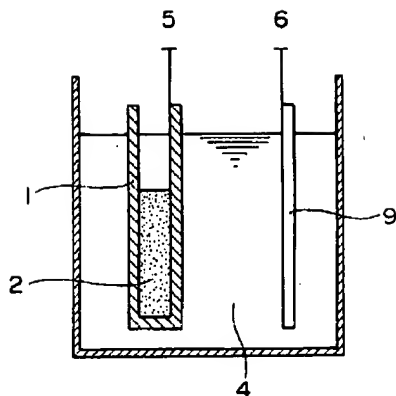
【図2】



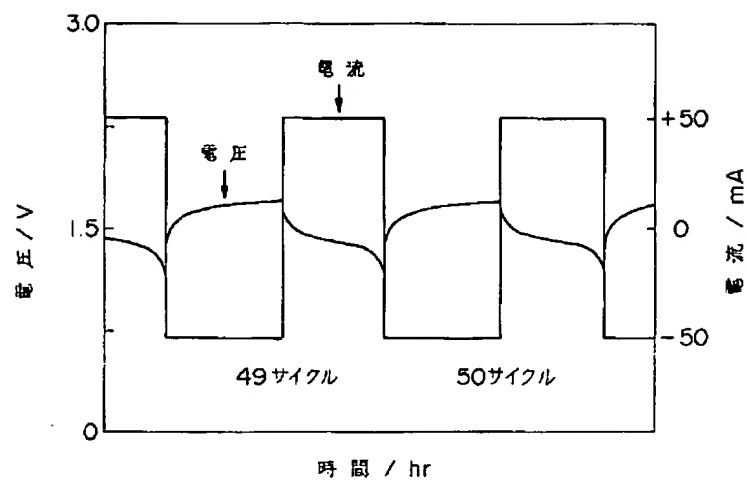
【図4】



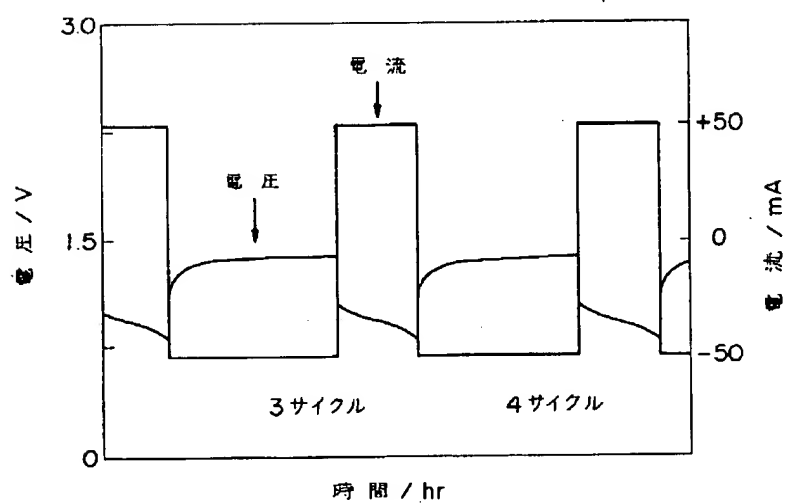
【図6】



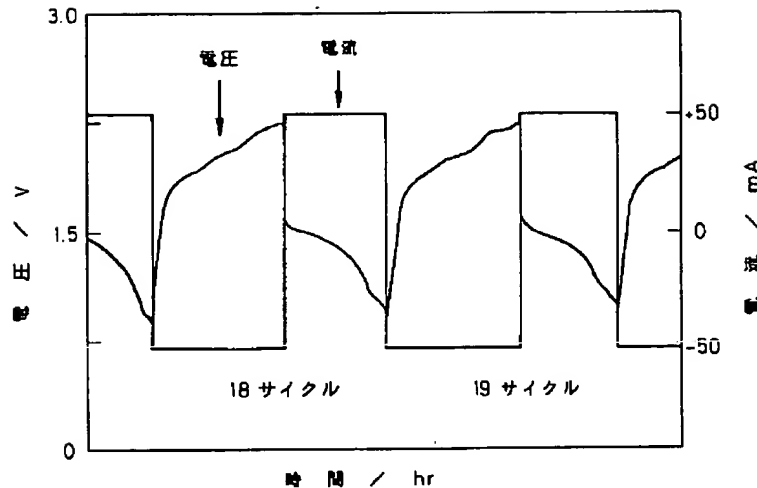
【図3】



【図5】



【図7】



## 【手続補正書】

【提出日】平成7年2月17日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0005】 本発明者等は、斯かる課題を解決するために鋭意研究し種々の電極を試作した。その一つの試みとして電解液だけが浸透するような細孔を有する不織布やセラミックス材料の容器に本活物質であるところの液体状金属GaまたはGa合金を充填し、この活物質に集電体となる金属または炭素棒を直接さし込み、Ga負極を作製した。また、別の試みとして同様な細孔を有する電気伝導性の炭素極中に、液体状金属GaまたはGa合金を充填することで、特別な集電体を必要としないGa負極を作製した。このような多孔質材料を用いることに

より、液体状の本負極活物質の欠落が防止できるだけでなく、電解液やイオンが細孔を通過し円滑な電池反応を行うことができるようになり、目的とする電極を得ることができた。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0015】 これらの負極活物質を多孔質炭素極に充填して、二次電池の負極として用いた場合、金属GaまたはGa合金は液状体で存在するため、従来電池の負極活物質であるZn、Pbのように充放電時のデンドライトを生成しないことに加えて、液状体であることから電極反応表面が常に新しく活性な状態にあり、電極反応にとって有利であることが明白となった。

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 文洋

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同  
和鉱業株式会社内



**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the new rechargeable battery characterized by using the charge collector filled up with the negative-electrode active material which makes Metal Ga or Ga alloy a principal component in more detail as a negative electrode about the new negative-electrode active material which contains the metallic element which was not used conventionally or its alloy as a principal component.

[0002]

[Description of the Prior Art] From the former, as a negative-electrode active material for rechargeable batteries, although combining and using it had been studied, the negative-electrode active material for rechargeable batteries which was able to be put in practical use was limited to independent, the lead for lead accumulators, the cadmium for nickel-cadmium batteries, the hydrogen storing metal alloy for hydrogen cells, the zinc in an alkaline cell, the lithium in a lithium cell, etc. in various matter.

[0003] thus, since the kind of negative-electrode active material which influences the basic performance of a cell in the conventional technology was restricted, there are few kinds of rechargeable battery which is used, the fault which a mutual cell has cannot fully be compensated only with these cells, but a dendrite generates on an electrode front face in connection with this \*\* charge and discharge that accumulated and had the following problems

\*\* The electrical conductivity of the matter which deposits at the time of the active material itself or charge and discharge is low, and cannot take out big current easily.

\*\* The voltage which can be taken out is a low.

\*\* Since it is the activity matter chemically, difficulty is in handling.

\*\* It is toxic.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In view of mutual demerit being unsuppliable from the conventional rechargeable battery having few kinds of cell put in practical use as mentioned above, this invention develops the electrode for negative electrodes which consists of a new negative-electrode active material to which such demerits are suppliable, and these, and aims at offer of the new rechargeable battery further constituted combining various positive electrodes, such as a nickel hydroxide pole, a silver-oxide pole, and an air pole, in these.

[0005]

[Means for Solving the Problem] this invention person etc. filled up Metal Ga or Ga alloy

used as a liquid with the room temperature all over the carbon pole of the porosity constituted so that the electrolytic solution might permeate as a result of inquiring wholeheartedly, in order to solve this technical problem, when changing into the state where Ga is always exposed to the electrolytic solution, was able to find out that Ga used as a negative-electrode active material, and was able to offer this invention.

[0006] Namely, the negative-electrode active material for rechargeable batteries characterized by 1st constituting this invention considering Metal Ga or Ga alloy as a principal component; to the 2nd The rechargeable battery characterized by being the cell constituted using the active material which made Metal Ga or Ga alloy the principal component as a negative electrode; to the 3rd The rechargeable battery characterized by being the cell constituted using the charge collector which filled up the porous inside-of-the-body section with either Metal Ga or Ga alloy as a negative electrode; to the 4th Any one of a nickel hydroxide pole, a silver-oxide pole, and the air poles is used as a positive electrode. It is the rechargeable battery characterized by being the cell constituted using the charge collector which filled up the porous inside-of-the-body section with either Metal Ga or Ga alloy as a negative electrode, using the active material which made Metal G or Ga alloy the principal component as a negative electrode.

[0007]

[Function] Although the porosity electrical conductivity material which consists of a carbon pole is used as a charge collector material of the rechargeable battery of this invention, the carbon pole in this case is created as follows, for example.

[0008] first, the hard charcoal 300 micrometers or less ground granular -- graphite powder and activated carbon -- 10 - 40wt% -- further -- an animal protein -- 10 - 50wt% - - after adding, the coal tar of optimum dose, molasses, wood tar, etc. are added and kneaded together

[0009] Subsequently, this mixed liquor is put into metal mold, and it is 2 - 10 kg/cm<sup>2</sup>. Press molding is carried out putting a pressure, it embeds into activated carbon and 900 degrees C, baking of 2 hours, and sintering are performed, it dissolves, the animal protein in mixed powder is evaporated, and a porous sintered compact is obtained. Thus, the hole of 1 - plurality is made in the obtained sintered compact with a drill etc., and the carbon pole of the structure shown at drawing 2 is formed.

[0010] Although Metal Ga or Ga alloy is used as a negative-electrode active material, Ga alloy alloys in the example shown below, warming [ mix the material of 99.5% - 99.999% of Dowa Mining purity so that it may become the target ratio about both using the material of 99.5% - 99.999% of Dowa Mining purity as In, and ] at 30-50 degrees C as Ga.

[0011] Subsequently, the negative-electrode active material which consists of the above-mentioned metal Ga or a GaIn alloy is dropped several g all over the carbon pole which is the porosity charge collector formed as mentioned above, it considers as an electrode, and the cell of the structure shown in drawing 1 is constituted.

[0012] Thus, since ion, such as GaO<sub>3</sub><sup>3-</sup> which contacts in the state with always suitable very the front face and the electrolytic solution of inner Ga or a GaIn alloy, and is further generated at the time of charge and discharge since the electrolytic solution permeates to the interior of an electrode for porosity, or HGaO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, penetrated the obtained electrode in reversible, that it is advantageous as an electrode of a rechargeable battery made it clear.

[0013] Although Ga used for this invention is a metal which serves as a liquefied object near the room temperature of 29.8 degrees C of melting points, since the melting point will fall further if it alloys by In, if an alloy with In is used, it has the effect which extends the temperature requirement used as a liquefied object. Furthermore, it was checked by In that it is also effective in raising a hydrogen overvoltage.

[0014] In addition, as a Ga alloy in this invention, an alloy with Zn and Sn besides an alloy with Above In can also be used, and the same effect as the above is presented. In this case, for Sn, the range of Zn of the desirable range of Ga alloy is [ In ] 1 - 10wt% 1 - 30wt% 1 - 40wt%.

[0015] not generating the dendrite at the time of charge and discharge like [ since Metal Ga or Ga alloy exists with a liquefied object when a porous-carbon pole is filled up with these negative-electrode active materials and they are used as a negative electrode of a rechargeable battery ] Ag, Zn, and Pb which are the negative-electrode active material of a cell conventionally -- in addition, since it was a liquefied object, it is in the state, activity [ front face / an electrode reaction front face is new and ] always, and it became clear that it is advantageous to electrode reaction

[0016] When it does not have toxicity like Hg which is the conventional active material, or Cd, since Ga and In as well as the carbon of a carbon pole are good conductors to the electrical and electric equipment, Ga and In which are furthermore used as this invention negative-electrode active material can be used for a cell, and can obtain big current value.

[0017] Hereafter, although explained in detail with an example, the range of this invention is not limited to these.

[0018]

[Example 1] first -- nickel hydroxide powder (product made from Wako Pure Chem Industry) -- Co powder (the product made from High grade Chemistry --) 99% of purity, are added Zn powder (the product made from High grade Chemistry, purity 99%UP) 4wt(s)%, and CM cellulose (product made from Wako Pure Chem Industry) is added for UP at a 0.2wt(s)% rate 9wt(s)%. Furthermore the water of optimum dose is added and pasted, subsequently to nickel form (Sumitomo Electric Industries make) this paste is applied, and it is 1t/cm<sup>2</sup> after dryness. Press forming was carried out by the pressure, and electrode area obtained the plate which is 2 16cm (4x4), and made this the positive electrode.

[0019] Separately graphite powder and activated carbon to the hard charcoal powder ground to 300 micrometers or less 20wt(s)%, It adds and kneads together. further -- an animal protein -- 30wt(s)% -- the coal tar after adding molasses, and wood tar -- 3 in all wt(s)% -- subsequently, metal mold -- inside -- 5 kg/cm<sup>2</sup> What carried out press forming by the pressure was embedded into activated carbon, and two or more holes were made in the sintered compact which obtained by performing 900 degrees C, and baking and sintering of 2 hours, and it considered as the carbon pole.

[0020] Subsequently, although this carbon pole formed the energization board at nothing [ which put in 2g of metals Ga / the charge collector and nothing ], and the nose of cam and formed the negative electrode as shown in drawing 2 , as shown in drawing 1 , it attached this negative electrode and the above-mentioned positive electrode in the cell, and formed the rechargeable battery, using 30wt% potassium-hydroxide solution as the electrolytic solution.

[0021] Using this rechargeable battery, subsequently, 50mA charge was set up for 3

hours so that final voltage might be set to 0.8V in 50mA electric discharge, and the charge-and-discharge cycle examination was performed at the temperature of 25 degrees C. Among these, the 50th result was indicated to be the 49th number of times of a charge-and-discharge cycle to drawing 3 . This cell's functioning as a rechargeable battery is clear from this drawing.

[0022] Moreover, as drawing 3 showed, the voltage of the cell of this example was about 1.7V in cell open circuit voltage, and on the other hand, the voltage at the time of electric discharge is Abbreviation 1.6-1.3V, and it turns out that voltage higher than a conventional nickel-cadmium battery and a conventional hydrogen-absorption cell is shown. Furthermore, it turns out that the deposit of the dendrite accompanying charge and discharge is not seen, but this invention rechargeable battery can be borne at long-term use.

[0023]

[Example 2] As shown in drawing 4 , Ga restoration porous-carbon pole 1 which showed the air pole to the negative electrode 5 at the example 1 was used for the positive electrode 6, and also the carbon pole 8 for charge was used for the electrode for negative-electrode charge. PTFE which has an operation of a binder or a water repellent in the acetylene black in which an air pole contains Pt of a catalyst -- optimum dose -- in addition, it mixes, subsequently to a suitable size this mixed powder is rolled out, and it is stuck to nickel screen oversize of a charge collector by pressure, and considers as an electrode

[0024] Using 30wt% potassium-hydroxide solution, like the example 1, 50mA charge was set up for 3 hours so that final voltage might be set to 0.8V in 50mA electric discharge, and the charge-and-discharge cycle examination was performed in the electrolytic solution at the temperature of 25 degrees C. Among these, the number of times of a charge-and-discharge cycle summarized the 3rd time and the 4th result to drawing 5 .

[0025] Consequently, although the cell open circuit voltage of this cell was taken a little compared with the example 1, it was about 1.4V and the voltage at the time of electric discharge was Abbreviation 1.0-0.8V, as compared with elegance, it was conventionally equivalent.

[0026]

[Example 3] As shown in drawing 6 , Ga restoration porous-carbon electrode 1 which showed the silver-oxide pole 9 to the negative electrode 5 at the example 1 was used for the positive electrode 6. The silver-oxide pole mixed PTFE5wt% KECHIEN black (product made from Lion) 10wt% to silver-oxide (Dowa Mining Co., Ltd. make) 85wt%, subsequently to a suitable size rolled out this mixed powder, stuck it to nickel screen oversize of a charge collector by pressure, and was used as the electrode.

[0027] Using 30wt% potassium-hydroxide solution, like the example 1, 50mA charge was set up for 3 hours so that final voltage might be set to 0.8V in 50mA electric discharge, and the charge-and-discharge cycle examination was performed in the electrolytic solution at the temperature of 25 degrees C.

[0028] Among these, the number of times of a charge-and-discharge cycle, the 18th time, and the 19th result are shown in drawing 7 . Although the comparatively big IR drops about 0.7V were regarded as the power surge by the surcharge just behind electric discharge as a result in the charge last stage, the voltage at the time of electric discharge

is 1.55-0.8V, and functioning as a rechargeable battery in which charge and discharge are possible was checked.

[0029] As mentioned above, when the porous-carbon pole filled up with Metal Ga or Ga alloy as a negative electrode was used, a nickel pole, a conventional silver-oxide pole, and a conventional air pole are sufficient as a positive electrode, and it has checked that it could be used according to a use.

[0030]

[Effect of the Invention] this invention offers the rechargeable battery which uses as a negative electrode the porous-carbon pole filled up with the new negative-electrode active material and Metal Ga, or Ga alloy which used Metal Ga or Ga alloy as a principal component as mentioned above. the rechargeable battery of this invention has effects, such as having a high voltage conventionally as compared with a cell, and also does not have the dendrite deposit accompanying charge and discharge, either, and is comparatively easy to handle -- etc. -- it has an advantage collectively

---

[Translation done.]

DERWENT-ACC-NO: 1989-162227  
DERWENT-WEEK: 199706  
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Sintered cadmium cathode for nickel-cadmium storage battery - contains polysaccharide and its deriv. NoAbstract Dwg 0/11

PRIORITY-DATA: 1987JP-0170534 (July 8, 1987) ,  
1988JP-0168003 (July 6, 1988)  
, 1988JP-0168023 (July 6, 1988)

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES	MAIN-IPC	
JP 01105471 A	April 21, 1989	N/A
000	N/A	
JP 2567672 B2	December 25, 1996	N/A
013	H01M 004/62	

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP01105471A	N/A	1988JP-0168023
July 6, 1988		
JP 2567672B2	N/A	1988JP-0168003
July 6, 1988		
JP 2567672B2	Previous Publ.	JP 1105471
N/A		

RELATED-ACC-NO: 1989-196596  
ABSTRACTED-PUB-NO: JP 2567672B  
EQUIVALENT-ABSTRACTS: Negative electrode for alkaline storage battery contains polysaccharide or its deriv., having a degree of polymerisation of at least 320, pref. only inside the electrode in an amt. of 0.01-0.3 wt.%.  
wt.%.

battery. Addn. of polysaccharide prevents miniaturisation  
of Cd hydroxide  
particles.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/11

TITLE-TERMS:

SINTER CADMIUM CATHODE NICKEL CADMIUM STORAGE BATTERY  
CONTAIN POLYSACCHARI DE  
DERIVATIVE NOABSTRACT

DERWENT-CLASS: L03 X16

CPI-CODES: L03-E01B4;

EPI-CODES: X16-E05;

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-105471

⑪ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)4月21日

H 01 M 4/62  
4/24  
4/28  
4/44C-7239-5H  
G-7239-5H  
7239-5H  
7239-5H

審査請求 未請求 請求項の数 19 (全16頁)

⑭ 発明の名称 アルカリ蓄電池用焼結式カドミウム負極及びその製造方法

⑮ 特 願 昭63-168003

⑯ 出 願 昭63(1988)7月6日

優先権主張 ⑰ 昭62(1987)7月8日 ⑱ 日本(JP) ⑲ 特願 昭62-170534

⑳ 発 明 者	松 井 一 博	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
㉑ 発 明 者	寺 坂 雅 行	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
㉒ 発 明 者	淡 路 谷 隆 久	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
㉓ 発 明 者	伊 藤 東	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
㉔ 出 願 人	三洋電機株式会社	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	
㉕ 代 理 人	弁理士 西野 卓嗣	外1名	

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

アルカリ蓄電池用焼結式カドミウム  
負極及びその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 重合度320以上の多糖類及びその誘導体が  
添加されていることを特徴とするアルカリ蓄電池  
用焼結式カドミウム負極。(2) 前記重合度320以上の多糖類及びその誘導  
体が、電極の内部にのみ添加されていることを特  
徴とする請求項(1)記載のアルカリ蓄電池用焼結  
式カドミウム負極。(3) 前記重合度320以上の多糖類及びその誘導  
体の添加量は、負極活物質重量に対して0.01～  
0.3重量%の範囲であることを特徴とする請求項  
(1)記載のアルカリ蓄電池用焼結式カドミウム負  
極。(4) 前記重合度320以上の多糖類は、メチルセ  
ルロース、デンプン、ペクチン、カルボキシメチ  
ルセルロース及びヒドロキシプロピルセルロースからなる群から選択されたものである請求項(1)  
記載のアルカリ蓄電池用焼結式カドミウム負極。(5) 焼結式ニッケル基板にカドミウム活物質  
を充填して電極を製造する第1工程と、前記電極に、重合度320以上の多糖類及びその  
誘導体を添加する第2工程とからなることを特徴  
とするアルカリ蓄電池用焼結式カドミウム負極の  
製造方法。(6) 前記第1工程の後であって、第2工程の  
前に、前記電極を化成することを特徴とする請求  
項(5)記載のアルカリ蓄電池用焼結式カドミウム  
負極の製造方法。(7) 前記第2工程の後に、前記電極を化成す  
ることを特徴とする請求項(5)記載のアルカリ蓄  
電池用焼結式カドミウム負極の製造方法。(8) 前記第2工程において、前記重合度320以  
上の多糖類及びその誘導体を、前記電極の内部に  
のみ添加することを特徴とする請求項(5)記載の  
アルカリ蓄電池用焼結式カドミウム負極の製造方  
法。



(9) 前記第2工程は、前記電極を、前記重合度320以上の多糖類及びその誘導体の溶液に、浸漬することを特徴とする請求項(5)記載のアルカリ蓄電池用焼結式カドミウム負極の製造方法。

(10) 前記第2工程は、前記電極に、前記重合度320以上の多糖類及びその誘導体の溶液を、スプレーにて吹き付けることを特徴とする請求項(5)記載のアルカリ蓄電池用焼結式カドミウム負極の製造方法。

(11) 前記第2工程は、前記電極に、前記重合度320以上の多糖類及びその誘導体の溶液を、ローラにて塗着することを特徴とする請求項(5)記載のアルカリ蓄電池用焼結式カドミウム負極の製造方法。

(12) 前記焼結式カドミウム電極の内部のみの添加は、前記重合度320以上の多糖類及びその誘導体を前記電極に添加した後、

前記電極の表面をブラッシングすることにより行うことを特徴とする請求項(8)記載のアルカリ蓄電池用焼結式カドミウム負極の製造方法。

(13) 前記電極の内部のみの添加は、前記重合度320以上の多糖類及びその誘導体を前記電極に添加した後、

前記電極の表面を水洗することにより行うことを特徴とする請求項(8)記載のアルカリ蓄電池用焼結式カドミウム負極の製造方法。

(14) 前記電極の内部のみの添加は、前記重合度320以上の多糖類及びその誘導体を前記電極に添加した後、

前記電極の表面を試き取るにより行うことを特徴とする請求項(8)記載のアルカリ蓄電池用焼結式カドミウム負極の製造方法。

(15) 前記第2工程は、前記電極の空孔部に溶媒を保持させる第1ステップと、

前記溶媒に重合度320以上の多糖類及びその誘導体を溶解させた溶液を、前記電極の空孔部に保持せしめる第2ステップとを有することを特徴とする請求項(5)記載のアルカリ蓄電池用焼結式カドミウム負極の製造方法。

(16) 前記第1工程と第2工程との間に、活物

-3-

質として水酸化カドミウムが充填された電極を、200℃以上の温度で焼成して前記水酸化カドミウムを酸化カドミウムに変化させることを特徴とする請求項(5)記載のアルカリ蓄電池用焼結式カドミウム負極の製造方法。

(17) 前記重合度320以上の多糖類及びその誘導体の添加量は、負極活物質重量に対して0.01~0.3重量%の範囲であることを特徴とする請求項(5)記載のアルカリ蓄電池用焼結式カドミウム負極の製造方法。

(18) 前記重合度320以上の多糖類は、メチルセルロース、デンプン、ペクチン、カルボキシメチルセルロース及びヒドロキシプロピルセルロースからなる群から選択されたものである請求項(5)記載のアルカリ蓄電池用焼結式カドミウム負極の製造方法。

(19) 前記溶媒として水を用いることを特徴とする請求項(15)記載のアルカリ蓄電池用焼結式カドミウム負極の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

-4-

#### (イ) 産業上の利用分野

本発明はニッケル-カドミウム蓄電池等に用いられる焼結式カドミウム負極、及びその製造方法に関するものである。

#### (ロ) 従来の技術

一般にアルカリ蓄電池に用いられる電極の製造方法には、特開昭56-82573号公報に示されるように、活物質粉末に結着剤を加えて攪練してペーストとし、このペーストを導電性基板などに塗着、乾燥して製造する非焼結式製法と、特開昭51-18834号公報に示されるように、多孔性ニッケル焼結式基板に硝酸カドミウムなどの活物質の塩溶液を含浸し、次いでアルカリ処理、水洗、乾燥する活物質含浸工程を数回行って所望量の活物質を基板中に充填する焼結式製法がある。

前者の特開昭56-82573号公報に示される電極はポリビニルアルコールを結着剤として用い、その溶解を防止するために120~220℃の温度で熱処理しているが、この種非焼結式電極は結着剤で活物質を固定するため、活物質粒子間に結着剤が存在

-5-

-432-

-6-

し、この結着剤が活物質粒子間及び活物質と導電性基板の間の導電性を低下させるので、充分な電極特性が得られるとは言えない。

これに対して後者の焼結式電極は、活物質が結着剤などを介さず直接基板に接触しているため、前述した非焼結式電極に於けるような導電性の低下は無く、更に、電極内に多孔性ニッケル焼結基板の導電性マトリックスが存在するため、電極内の導電性が高く、非焼結式電極に比較して優れた電極特性を備えるものである。

ところが、この導電性の高い焼結式電極に於いて、活物質として水酸化カドミウムや酸化カドミウム等のカドミウム活物質を用いた場合には、充放電サイクルを重ねていくと、活物質が不活性化し、放電不能な金属カドミウムの蓄積が生じて、極板容量が低下するという問題がある。これは導電性の高い焼結式カドミウム電極に特有のものであり、導電性の低い非焼結式電極では、前述した放電不能な未放電金属カドミウムの蓄積という現象が生じる以前に他の要因、たとえば、活物質の

脱落などによってサイクル寿命となってしまう。また脱落を抑制するためこの種の非焼結式電極にメタルセルロースを添加すればするほど電極の導電性が低下し、電極特性が悪くなる。

ここで、上記焼結式電極において、充放電サイクルと共に極板容量が低下するのは、放電時に、微細な水酸化カドミウムが金属カドミウム表面をおおい電解液からの水酸イオンの供給を困難にすることに起因して、放電不能金属カドミウムが生成し蓄積することに基づく。これを防止するために、カドミウム活物質表面への高分子皮膜形成(特開昭61-158666号公報参照)、電極表面への高分子皮膜形成(特開昭61-158664号公報参照)が提案されている。

これらの方法は活物質表面または電極表面に高分子皮膜を形成し、水酸イオンの供給を調整することにより、針状結晶を有する $\gamma$ 型水酸化カドミウムを生成させ、金属カドミウム表面が不活性な水酸化カドミウムにより覆いつくされることを抑制するものである。しかし、これらの方法において

-7-

て、水酸イオンと同様に、酸素ガス吸収反応時の酸素ガスの活物質への接近も阻害されるため、酸素ガス吸収反応に悪影響を及ぼすという問題点がある。特に、酸素ガス吸収性能に優れている焼結式の場合、その影響は極めて大きい。

また、上記特開昭61-158664号公報に示すように、負極に高分子水溶液を塗布するような製造方法では、負極の細孔中まで高分子が浸透していないため、極板内部の活物質表面に高分子糊料を浸透させることができない。このため、金属カドミウムの閉塞化を完全に防止することができず、金属カドミウムと電解液との接触が妨げられることがあるので、負極容量の低下を防止するには十分ではなかった。

更に、特開昭61-158666号公報に示すように、負極を減圧下で高分子水溶液に含浸する方法であっても、負極の細孔中まで高分子を十分に浸透させることができず、負極容量の低下を防止するには未だ十分ではない。加えて、減圧状態を作り出すための設備等が別途必要となり、且つ、減

-8-

圧状態にするための真空引きに長時間を要する。したがって、負極の製造コストが高騰するという問題点を有していた。

次に、もう1つの対策として、多糖類およびその誘導体を活物質に添加する方法が提案されている。これらは、多糖類およびその誘導体が、放電時の水酸化カドミウムの析出量を減少させるという性質を利用したものである。これにより、水酸化カドミウム粒子の微細化を防ぎ、金属カドミウム表面が、水酸化カドミウムにより覆いつくされることを抑制するものである。

#### (ハ) 発明が解決しようとする課題

しかしながら、このような焼結式カドミウム負極においても、充放電サイクルが進行するにしたがい利用率の低下が生じ負極容量が低下して、その添加効果を十分に発揮しえないという問題がある。つまりこれは添加時に、重合度300未満のものを主成分とする多糖類およびその誘導体を用いると、長期間の充放電サイクルにより、その添加効果が低下してくる。これは重合度300未満の多

糖類およびその誘導体の結着力が弱いためであり、充放電サイクルの進行に伴い、負極中から脱着、溶出してしまふことに基づく。このため、その添加効果を長期間にわたり維持するためには、多糖類およびその誘導体を多量に添加する必要があるが、これでは酸素ガス吸収性能が低下する。

従って本発明は、サイクル特性が優れたアルカリ蓄電池の提供を主たる目的とする。

本発明の他の目的は、酸素ガス吸収性能を低下させることなく放電不能な金属カドミウムの生成及び蓄積を主たる原因とする活物質の不活性化を抑制することを目的とする。

## (一) 課題を解決するための手段

本発明は、重合度320以上の多糖類及びその誘導体が、添加されていることを特徴とするアルカリ蓄電池用焼結式カドミウム負極である。

また本発明は、焼結式ニッケル基板に、カドミウム活物質を充填して電極を製造する第1工程と、前記電極に、重合度320以上の多糖類及びその誘導体を添加する第2工程とからなることを特

徴とするアルカリ蓄電池用焼結式カドミウム負極の製造方法である。

## (ホ) 作用

重合度320以上の多糖類およびその誘導体は、結着力が強いので、充放電サイクルに伴う負極中からの脱着が生じにくく、少量の添加であっても活物質利用率(容量)低下防止効果を長期間にわたり維持することが可能である。このため酸素ガス吸収反応時の酸素ガスの活物質への接近を阻害することがなくなり、酸素ガス吸収性能に悪影響を及ぼさないということに起因するものである。

また、内部にのみ添加すれば、酸素ガス吸収性能が更に向上するので、上記目的を一層発揮することができる。

更に添加量としては、負極活物質重量に対して0.01~0.3重量%の範囲が好ましい。

また重合度が320以上の多糖類としては、メチルセルロース、デンプン、ペクチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース等が使用可能であり、またそれらの誘導体も適用

-11-

しうる。

また第1工程の後であって第2工程の前に、化成処理を行うと、電極の不純物を除去することができる。

一方、充放電を伴う化成処理においても未放電カドミウムが生じるため、化成後の極板ではそのぶんだけ活物質利用率が低下する。そこで第2工程の後に化成処理を行えば、化成前に多糖類及びその誘導体の含浸を行うため、化成時に生じる放電不能な未放電カドミウムを抑制することができ、これによっても活物質利用率が向上する。したがって、充放電特性を更に向上させることができる。

更に重合度が320以上の多糖類及びその誘導体を、電極への添加方法には、重合度320以上の多糖類及びその誘導体の溶液に浸漬、スプレーによる吹き付け、ローラによる塗着等が挙げられる。

また、電極の表面にのみ添加するには、電極に多糖類及びその誘導体を添加した後、表面をブラッシングする、表面を水洗する、表面を拭き取

-12-

る等の処理を行えば良い。

また、前記電極の空孔部に溶媒を保持させた後に、前記溶媒に重合度320以上の多糖類及びその誘導体を溶解させた溶液を、前記電極の空孔部に保持させることにより、空孔部内に空気がある場合であっても、空孔部内に容易に溶媒を浸透させることができる。尚、前記溶媒としては水等が使用できる。そして、空孔部内に溶媒を浸透させれば、多糖類及びその誘導体はこの溶媒に容易に溶解するため、高粘度の多糖類及びその誘導体であっても空孔部内に多糖類及びその誘導体を浸透させることができる。したがって、極板内部の活物質表面にまで多糖類及びその誘導体を浸透させることができるため、金属カドミウムの不活性化を十分に防止することができる。この結果、充放電サイクルが進行した場合であっても、金属カドミウムと電解液との接触が妨げられることがなく、負極容量の低下を十分に防止することが可能となる。

加えて、減圧状態を作り出すための設備等が不

-13-

-434-

-14-

要であり、且つ、減圧状態にするための真空引き等の時間も不要となるので、負極の製造コストを著しく低減することができる。

また、電極を焼成した場合には、活物質である  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 、[水酸化カドミウム]は  $\text{CdO}$  [酸化カドミウム]に変化するが、 $\text{CdO}$  粒子は  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  より小さいので活物質間に空隙が生じる。このため極板の空隙部体積が増加して多量類及びその誘導体の含浸量も増加する。更に、焼成時に活物質が細分化し活物質表面積が増大した状態で多量類及びその誘導体が含浸されるため、活物質利用率が向上する。

#### (へ) 実施例

##### 第1実施例

##### (実施例-1)

焼結式ニッケル基板を、硝酸カドミウムを主成分とする含浸液に浸漬後、アルカリ処理を行うという操作を数回繰り返すことにより、活物質を充填した焼結式カドミウム電極を、アルカリ中にて完全充放電することにより化成を行った。この電

極を用いて、重合度320を主成分とするメチルセルロースの0.5重量%水溶液をスプレーにより吹きつけ、乾燥することにより、活物質に対しメチルセルロース0.1%相当を添加してカドミウム負極を作製した。このようにして作製した負極を、以下(A<sub>1</sub>)負極と称する。

次に、この(A<sub>1</sub>)負極と化学含浸法により得た焼結式ニッケル極板とを組合せ、SCサイズの電池(公称容量1200mAh)を作製した。このようにして作製した電池を、以下(a<sub>1</sub>)電池と称する。

##### (実施例-2)

重合度が480を主成分とするメチルセルロースの0.5重量%水溶液をスプレーにより吹きつけ、乾燥することにより、活物質に対しメチルセルロースを0.1%相当添加した以外は、上記実施例-1と同様にして、カドミウム負極を作製した。このようにして作製した負極を、以下(A<sub>2</sub>)負極と称する。

次に、この(A<sub>2</sub>)負極と上記実施例-1で用いた焼結式ニッケル正極とを組み合わせ、SCサイズ

-15-

の電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下(a<sub>2</sub>)電池と称する。

##### (比較例-1)

重合度が220を主成分とするメチルセルロースの0.5重量%水溶液をスプレーにより吹きつけ、乾燥することにより、活物質に対しメチルセルロースを0.1%相当添加した以外は上記実施例-1と同様にして、カドミウム負極を作製した。このようにして作製した負極を、以下(B<sub>1</sub>)負極と称する。

次に、この(B<sub>1</sub>)負極と上記実施例-1で用いた焼結式ニッケル正極とを組み合わせ、SCサイズの電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下(b<sub>1</sub>)電池と称する。

##### (比較例-2)

前記比較例1において、活物質に対しメチルセルロースを0.5%相当添加した以外は上記比較例-1と同様にしてカドミウム負極を作製した。このようにして作製した負極を、以下(B<sub>2</sub>)負極と称する。

-17-

-16-

次に、この(B<sub>2</sub>)負極と上記実施例-1で用いた焼結式ニッケル正極とを組み合わせ、SCサイズの電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下(b<sub>2</sub>)電池と称する。

##### (比較例-3)

メチルセルロース等の多量類及びその誘導体を活物質に添加しない他は、上記実施例-1と同様にしてカドミウム負極を作製した。このようにして作製した負極を、以下(B<sub>3</sub>)負極と称する。

次に、この(B<sub>3</sub>)負極と上記実施例-1で用いた焼結式ニッケル正極とを組み合わせ、SCサイズの電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下(b<sub>3</sub>)電池と称する。

##### (実験-1)

上記本発明に係る電池の(A<sub>1</sub>)負極、(A<sub>2</sub>)負極、及び比較例に係る電池の(B<sub>1</sub>)負極、(B<sub>2</sub>)負極、(B<sub>3</sub>)負極を用いてサイクル特性を比較検討したので、この結果を第1図に示す。尚、サイクル条件は1/3Cの電流で180%充電し、2Cの電流でニッケル板対極に対して-1.0V迄放電する

-18-

という条件で行った。また電池容量は1サイクル目を100%として示している。

第1図より明らかなように、重合度320及び460を主成分とするメタルセルロースを添加した本発明に係る電池の(A<sub>1</sub>)負極及び(A<sub>2</sub>)負極は、重合度220を主成分とするメタルセルロースを添加した比較例に係る電池の(B<sub>1</sub>)負極及び(B<sub>2</sub>)負極と比べ、メタルセルロースの添加量が同等或いは少量であるにもかかわらず、サイクル性能が良好であることが認められる。これは第2図に示すように、充放電サイクル進行に伴う放電不能な金属カドミウムの生成及び蓄積を抑制する効果が、長期間にわたって維持されることに起因する。ここで第2図において、放電不能金属カドミウム量は、1サイクル後を100%として示したものである。

#### (実験-2)

前記本発明の(a<sub>1</sub>)電池、(a<sub>2</sub>)電池及び比較例の(b<sub>1</sub>)電池～(b<sub>4</sub>)電池を0℃にて0.2Cの電流値で連続充電を行い、この時の電池内部圧を測定した。その結果を、第3図に示す。

-19-

第5図より、メタルセルロースの添加量が活物質重量に対して0.01%以上であれば、負極容量は70%以上を維持していることが認められる。したがって、メタルセルロースの添加量は、活物質重量に対して0.01%以上であることが望ましい。

#### (実験-5)

メタルセルロース(重合度320以上)の添加量と電池内部圧との関係を調べたので、その結果を第6図に示す。尚、充放電サイクル条件は上記実験-1と同様の条件で行った。

第6図より、メタルセルロースの添加量が活物質重量に対し0.3重量%以上であれば、電池内部圧が急激に上昇することが認められる。したがって、メタルセルロースの添加量は活物質重量に対して0.3重量%以下であることが望ましい。

上記実験-4及び実験-5の結果より、メタルセルロース(重合度320以上)の添加量は、活物質重量に対して0.01～0.3重量%の範囲であることが望ましいことがわかる。

ここで上記第1実施例において、多糖類及びそ

第3図より、(a<sub>1</sub>)電池及び(a<sub>2</sub>)電池は、メタルセルロースを添加しない(b<sub>1</sub>)電池と電池内部ガス圧が略同等であることが認められる。したがって、本発明によれば、焼結式の優れた酸素ガス吸収性能を低下させることがないことが伺える。

#### (実験-3)

メタルセルロースの重合度と、充放電サイクル後の負極容量との関係を調べた。その結果を、第4図に示す。尚、充放電サイクル条件は上記実験-1と同様の条件で行った。

第4図より、メタルセルロースの重合度が320以上であれば、負極容量は略80%を維持していることが認められる。したがって、メタルセルロースの重合度は、320以上であることが望ましい。

#### (実験-4)

メタルセルロース(重合度320以上)の添加量と充放電サイクル後の負極容量との関係を調べた。その結果を、第5図に示す。尚、充放電サイクル条件は上記実験-1と同様の条件で行った。

-20-

の誘導体として多糖類であるメタルセルロースを使用した。これに限定するものではなく、重合度が320以上のものであれば、デンプン、ペクチン、カルボキシメタルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等を使用することができることは勿論である。

### 第2実施例

#### (実施例)

先ず初めに、多孔性焼結式ニッケル基板に硝酸カドミウム水溶液を合液し、アルカリ処理、水洗及び乾燥を行う活物質含浸工程を8回繰り返して水酸化カドミウムを基板内に所定量充填して焼結式カドミウム電極を作製する。次に、この電極をアルカリ水溶液中で充放電を行って化成処理した後、水洗及び乾燥を行う。次いで、この化成処理後の電極をメタルセルロース(重合度:320)1%水溶液に浸漬した後、ブラッシングにより電極表面部のメタルセルロースを除去してカドミウム負極を作製する。このようにして作製した負極を、以下(C)負極と称する。

-21-

-436-

-22-

次に、この(C)負極と化学含浸法により得た焼結式ニッケル正極とを組み合せ、SCサイズの電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下(C)電池と称する。

#### (比較例-1)

メタルセルロース水溶液浸漬とブラッシングを行わない以外は上記実施例と同一条件で、負極を作製した。このようにして作製した負極を、以下(D<sub>1</sub>)負極と称する。

次に、この(D<sub>1</sub>)負極と上記実施例で用いた焼結式ニッケル正極とを組み合せ、SCサイズの電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下(d<sub>1</sub>)電池と称する。

#### (比較例-2)

ブラッシングを行わない以外は上記実施例と同一条件で負極を作製した。このようにして作製した負極を、以下(D<sub>2</sub>)負極と称する。

次に、この(D<sub>2</sub>)負極と上記実施例で用いた焼結式ニッケル正極とを組み合せ、SCサイズの電池を作製した。このようにして作製した電池を、

以下(d<sub>2</sub>)電池と称する。

#### (実験-1)

上記発明に係る電池の(C)負極、及び比較例に係る電池(D<sub>1</sub>)負極、(D<sub>2</sub>)負極を用いてサイクル特性を比較検討したので、この結果を第7図に示す。尚、サイクル条件は前記第1実施例の実験-1と同様の条件で行った。

第7図より、メタルセルロースを添付しない(D<sub>1</sub>)負極は20サイクル前後から急激に電極容量が低下するのに対して、メタルセルロースを添加した(C)負極及び(D<sub>2</sub>)負極は20サイクル以降であっても電極容量は徐々にしか低下しないことが認められる。したがって、(C)負極及び(D<sub>2</sub>)負極は(D<sub>1</sub>)負極に比べてサイクル特性が向上していることが伺える。これは第8図に示すように、(C)負極及び(D<sub>2</sub>)負極では、サイクル数進行に伴う放電不能な金属カドミウムの生成及び蓄積量が少ないため、電極の活性度が高いままに維持されたことに基づくものである。

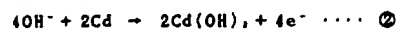
#### (実験-2)

-23-

本発明の(c)電池及び比較例の(d<sub>1</sub>)電池及び(d<sub>2</sub>)電池を、前記第1実施例の実験-3と同様の条件で連続充電を行い、この時の電池内部圧を測定したので、その結果を第9図に示す。

第9図より、メタルセルロース水溶液浸漬後のブラッシングにより、焼結式カドミウム電極表面部のメタルセルロースを除去した本発明の(c)電池は、酸素ガス吸収性能が、メタルセルロースを添付していない(d<sub>1</sub>)電池と同程度であることが認められる。一方、メタルセルロースを単に添加しただけの(d<sub>2</sub>)電池においては、焼結式カドミウム電極の大きな特徴である優れた酸素ガス吸収性能が発揮されていない。これは、以下に示す理由によるものと考えられる。

この種の焼結式カドミウム電極における、酸素ガス吸収反応は以下のように表すことができる。



このうち、反応①は、主に電極表面に存在し、電解液及び酸素ガスと接触できる焼結式ニッケル

-24-

基板上で進行する。したがって、メタルセルロースによって電極表面が覆われた(D<sub>2</sub>)負極を有する(d<sub>2</sub>)電池では、酸素ガス吸収性能が低くなる。一方、極板表面をブラッシングして極板表面のメタルセルロースを除去し、極板の内部にのみメタルセルロースを含有する(C)負極を有する本発明の(c)電池では、酸素ガス吸収性能を高く維持することができる。これによって、放電不能な金属カドミウムの生成および蓄積を少なくすることが可能となる。

尚、本第2実施例において多糖類またはその誘導体の一例としてメタルセルロースを用いたが、これに限定されるものではなく、デンプン、ペクチン、カルボキシメタルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどを用いても良い。

また、多糖類またはその誘導体の添加方法の一例として、焼結式カドミウム電極を水溶液へ浸漬することを開示したが、スプレーにより吹きつけたり、ローラにより塗着することも可能であって、更に、電極内部に添加し酸素ガス吸収性能を

-25-

-437-

-26-

向上させるために、ブラッシングにより電極表面部に付着したものを除去したが、水洗、拭き取りなどを行って除去しても良い。

### 第3実施例

#### (実施例-1)

まず初めに、焼結式カドミウム電極の化成を行なって電極中の不純物の除去等を行なう。次に、このカドミウム電極の水洗を行なった後、乾燥を行なう。次いで、カドミウム電極を水中に浸漬してカドミウム電極に水を含ませた後、カドミウム電極に1重量%のメチルセルロース(重合度:320)水溶液を塗布する。次にカドミウム電極を乾燥させた後、この電極を200mm×33.5mmの寸法に切断する。これにより、容量3000mAhの負極を得た。そしてこの負極と、負極の対極として負極と同寸法の焼結式ニッケル正極と、比重1.23の水酸化カリウム水溶液とを用いて電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下(e<sub>1</sub>)電池と称する。

#### (実施例-2)

焼結式カドミウム電極をメタノール液中に浸漬して極板にメタノールを含ませた後、この極板に1重量%メチルセルロースのメタノール溶液を塗布して負極を作製する以外は第1実施例と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下(e<sub>2</sub>)電池と称する。

#### (実施例-3)

化成工程後の水洗を行なった後に乾燥を行なうことなく1重量%メチルセルロース水溶液を塗布して負極を作製する以外は第1実施例と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下(e<sub>3</sub>)電池と称する。

#### (比較例-1)

焼結式カドミウム電極を水中に浸漬することなく、電極に1重量%のメチルセルロース水溶液を塗布して負極を作製する以外は第1実施例と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下(f<sub>1</sub>)電池と称する。

#### (比較例-2)

焼結式カドミウム電極を水中に浸漬する工程以

-27-

後の工程を行なうことなく負極を作製する以外は第1実施例と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下(f<sub>2</sub>)電池と称する。

#### (実験-1)

ここで、上記本発明の(e<sub>1</sub>)電池~(e<sub>3</sub>)電池と、比較例の(f<sub>1</sub>)電池及び(f<sub>2</sub>)電池とのサイクル特性を調べたので、その結果を第10図に示す。尚、実験条件は、電池容量の3/10の電流値で4.8時間充電した後、電池容量の1/1の電流値で放電を行なった。

第10図より明らかなように、比較例の(f<sub>1</sub>)電池及び(f<sub>2</sub>)電池は、充放電サイクルの進行に伴って電池容量が急激に低下し、300サイクル経過後には、(f<sub>1</sub>)電池では略2200mAhまで、(f<sub>2</sub>)電池では略1800mAhまでそれぞれ電池容量が低下することが認められる。これに対して、本発明の(e<sub>1</sub>)電池~(e<sub>3</sub>)電池では、充放電サイクルが進行してもあまり電池容量が低下せず、300サイクル経過後であっても、電池容量は(e<sub>1</sub>)電池及び

-28-

(e<sub>2</sub>)電池では略2800mAh、(e<sub>3</sub>)電池では略2900mAhを維持していることが認められる。この結果、本発明の(e<sub>1</sub>)電池~(e<sub>3</sub>)電池は、比較例の(f<sub>1</sub>)電池及び(f<sub>2</sub>)電池と比べ、サイクル特性が飛躍的に向上していることが伺える。

尚、本発明の(e<sub>1</sub>)電池は同じ本発明の(e<sub>2</sub>)電池及び(e<sub>3</sub>)電池に比べて、初期の電池容量及び300サイクル経過後の電池容量がともに若干高くなっていることが認められる。これは以下に示す理由によるものと考えられる。

即ち、(e<sub>1</sub>)電池は化成工程終了後の乾燥工程を省略しているため、(e<sub>1</sub>)電池及び(e<sub>2</sub>)電池の製造工程と比べて乾燥回数が1回少なくなっている。従って、負極のカドミウムの酸化を一層防止することができるため、カドミウム活物質の活性度が(e<sub>1</sub>)電池及び(e<sub>2</sub>)電池よりも高くなるためと考えられる。

また、本発明の(e<sub>1</sub>)電池の製造方法であれば、化成工程と水洗工程を終えた後、未乾燥の状態で1重量%のメチルセルロース水溶液を塗布してい

-29-

-438-

-30-

るので、水洗工程とメタルセルロース水溶液の塗布工程との連続化が可能となる。従って、これら両工程を同一ラインで行なうことができ、生産工数の低減が可能となるので、アルカリ電池の製造コストを一層低減することが可能となる。

更に、上記実施例では全て化成工程後に水洗工程を有しており、化成工程時の化成用の液体を、多糖類及びその誘導体の溶媒とすることができ

る。加えて、本発明においても多糖類及びその誘導体の膜を形成した後に乾燥工程を行っているが、この場合には、カドミウム活物質が多糖類及びその誘導体の膜にて十分に覆われているため、カドミウム活物質の酸化は微小である。

#### 第4実施例

(実施例)

化学含浸法では活物質を充填した水酸化カドミウムを主活物質とする焼結式カドミウム電極を220°Cで焼成して水酸化カドミウムを酸化カドミウムに変化させた。次に、この極板を1重量%

メタルセルロース(重合度:320)水溶液に浸漬した後、アルカリ水溶液中で化成処理して負極を作製する。このようにして作製した負極を、以下(G)負極と称する。

次に、この(G)負極と上記第1実施例の実施例-1で用いた焼結式ニッケル正極及び比重1.23の水酸化カリウム(KOH)水溶液とを用いて電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下(g)電池と称する。

(比較例-1)

化学含浸法で活物質として水酸化カドミウムを充填した焼結式カドミウム電極を、アルカリ水溶液中で化成処理した後、この極板を1重量%メタルセルロース水溶液に浸漬して負極を作製する。このようにして作製した負極を、以下(H<sub>1</sub>)負極と称する。

次に、この(H<sub>1</sub>)負極と焼結式ニッケル正極と水酸化カリウムを用いて電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下(h<sub>1</sub>)電池と称する。

-31-

(比較例-2)

化学含浸法で活物質として水酸化カドミウムを充填した焼結式カドミウム電極を、アルカリ水溶液中で化成処理した負極を作製する。このようにして作製した負極を、以下(H<sub>2</sub>)負極と称する。

次に、この(H<sub>2</sub>)負極と焼結式ニッケル正極と水酸化カリウムとを用いて電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下(h<sub>2</sub>)電池と称する。

(実験-1)

上記本発明に係る電池の(G)負極と比較例に係る電池の(H<sub>1</sub>)負極とのメタルセルロースの含浸量を調べたので、その結果を下記第1表に示す。

第1表

負 極	含 浸 量
(G)	27.3mg
(H <sub>1</sub> )	15.9mg

上記第1表に示すように、(G)負極は(H<sub>1</sub>)負極に比べて、メタルセルロースの含浸量が増大し

-32-

ていることが認められ、更に微細な活物質粒子を均一に覆うことが可能となる。

(実験-2)

上記本発明の(g)電池と、比較例の(h<sub>1</sub>)電池及び(h<sub>2</sub>)電池とのサイクル特性を調べたので、その結果を第11図に示す。尚、充放電条件は、0.3C(C:電池容量)で4.8時間充電した後、1Cで放電するという条件である。

第11図より、(h<sub>1</sub>)電池及び(h<sub>2</sub>)電池では300サイクル経過後に電池容量が略2200~2400mAhまで低下しているのに対して、(g)電池では300mAhを維持していることが認められる。これにより、本発明の(g)電池は比較例(h<sub>1</sub>)電池及び(h<sub>2</sub>)電池と比べて、サイクル特性が格段に向上していることが伺える。

また、本発明の(g)電池は比較例の(h<sub>1</sub>)電池及び(h<sub>2</sub>)電池と比べて、初期容量が若干高いことが認められる。これは、一般に、化成時の充電でも放電不能な未放電カドミウムが生じるが、本発明ではこの放電不能金属カドミウムをも抑制

-33-

-439-

-34-



できるので、活物質利用率が高くなることに起因するものである。

尚、上記実施例では220℃で焼成したが、200℃以上であれば、上記と同様の効果を奏することができる。ただし、焼成温度の上限は、電極に用いる焼結ニッケル体の酸化が生じる温度未満とする必要がある。

#### (ト) 発明の効果

本発明によれば、アルカリ蓄電池用焼結式カドミウム負極において、不活性な未放電金属カドミウムの蓄積が抑えられ、負極容量の低下が抑制しうるので、サイクル特性に優れたアルカリ蓄電池を提供でき、その工業的価値は極めて大きい。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の電池に係る(A<sub>1</sub>)負極、(A<sub>2</sub>)負極及び比較例の電池に係る(B<sub>1</sub>)負極～(B<sub>4</sub>)負極のサイクル数と負極容量との関係を示す図、第2図は(A<sub>1</sub>)負極、(A<sub>2</sub>)負極及び(B<sub>1</sub>)～(B<sub>4</sub>)負極のサイクル数と放電不能金属カドミウム量との関係を示す図、第3図は本発明の(a<sub>1</sub>)電池、

(a<sub>2</sub>)及び比較例の(b<sub>1</sub>)電池～(b<sub>4</sub>)電池の充電時間と電池内部圧との関係を示す図、第4図は多糖類及びその誘導体の重合度と充放電サイクル後の電池容量との関係を示す図、第5図は多糖類及びその誘導体の添加量と充放電サイクル後の電池容量との関係を示す図、第6図は多糖類及びその誘導体の添加量と電池内部圧との関係を示す図、第7図は本発明の電池に係る(C)負極及び比較例の電池に係る(D<sub>1</sub>)負極、(D<sub>2</sub>)負極のサイクル数と負極容量との関係を示す図、第8図は本発明の電池に係る(C)負極及び比較例の電池に係る(D<sub>1</sub>)負極、(D<sub>2</sub>)負極のサイクル数と放電不能金属カドミウム量との関係を示す図、第9図は本発明の(c)電池及び比較例の(d<sub>1</sub>)電池、(d<sub>2</sub>)電池の充電時間と電池内部圧との関係を示す図、第10図は本発明の(e<sub>1</sub>)電池～(e<sub>4</sub>)電池及び比較例の(f<sub>1</sub>)電池、(f<sub>2</sub>)電池のサイクル数と電池容量との関係を示す図、第11図は本発明の(g)電池及び比較例の(h<sub>1</sub>)電池、(h<sub>2</sub>)電池のサイクル数と電池容量との関係を示す図である。

-35-

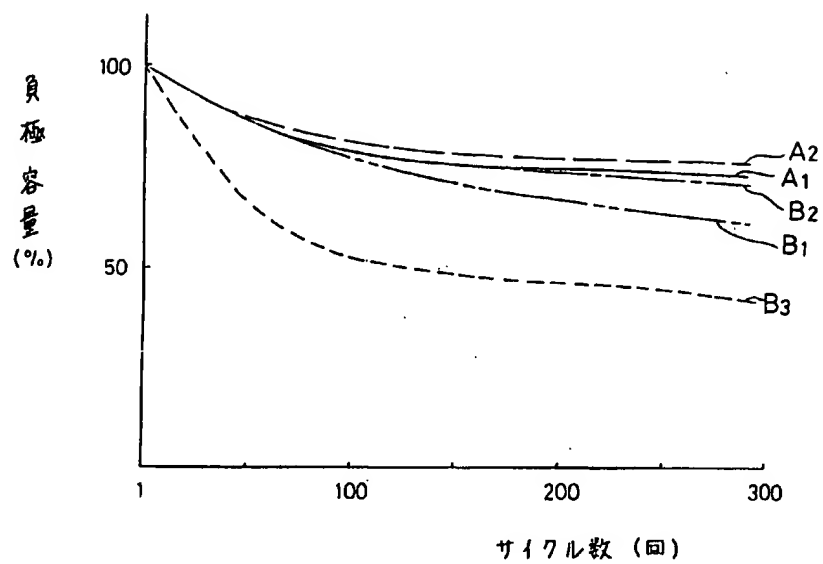
-36-

A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、C<sub>1</sub>、G…本発明負極、B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>、B<sub>3</sub>、D<sub>1</sub>、D<sub>2</sub>、H<sub>1</sub>、H<sub>2</sub>…比較負極。

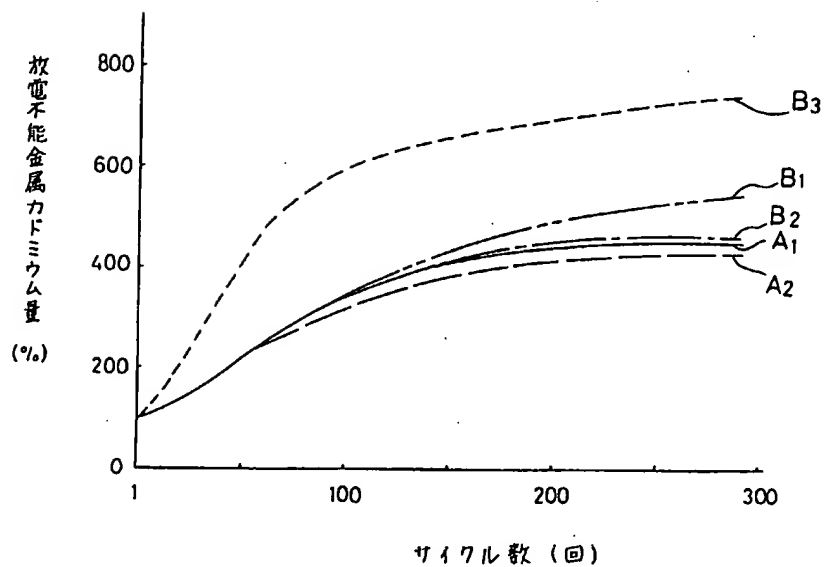
出願人 三洋電機株式会社

代理人 弁理士 西野卓朗(外1名)

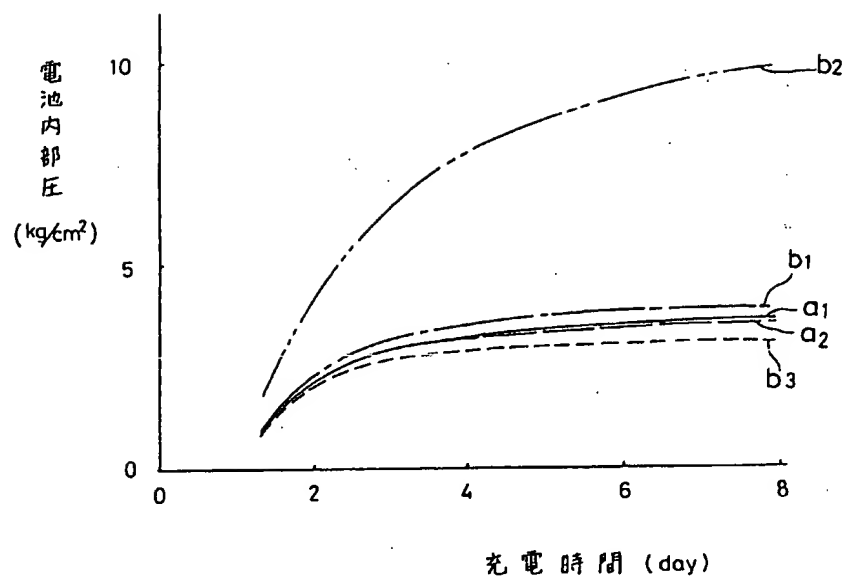
第1図



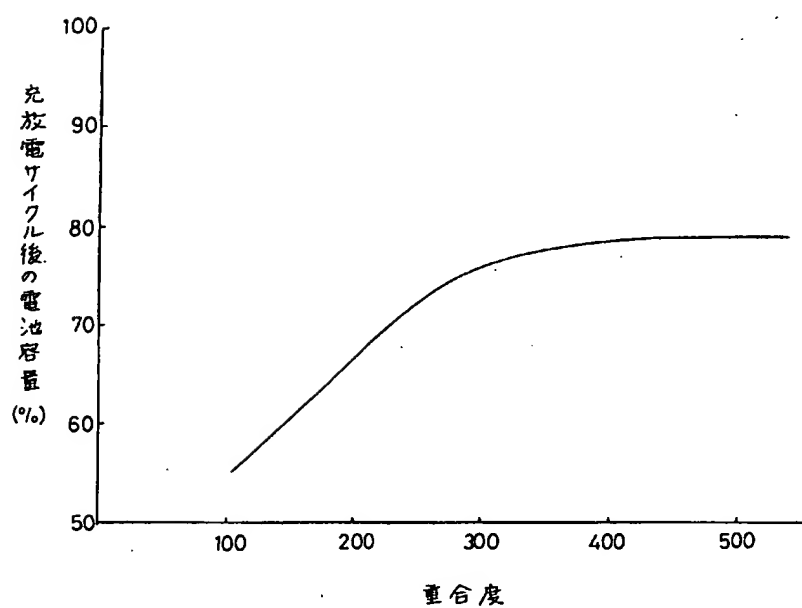
第2図



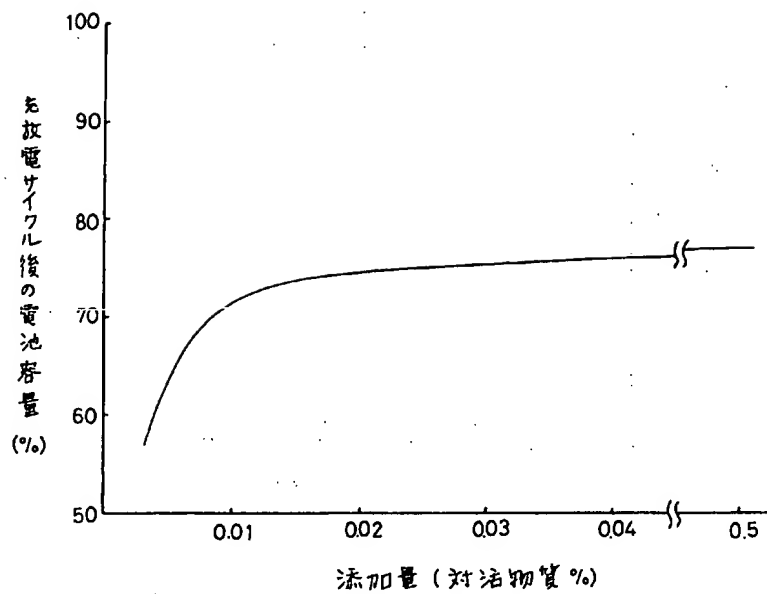
第3図



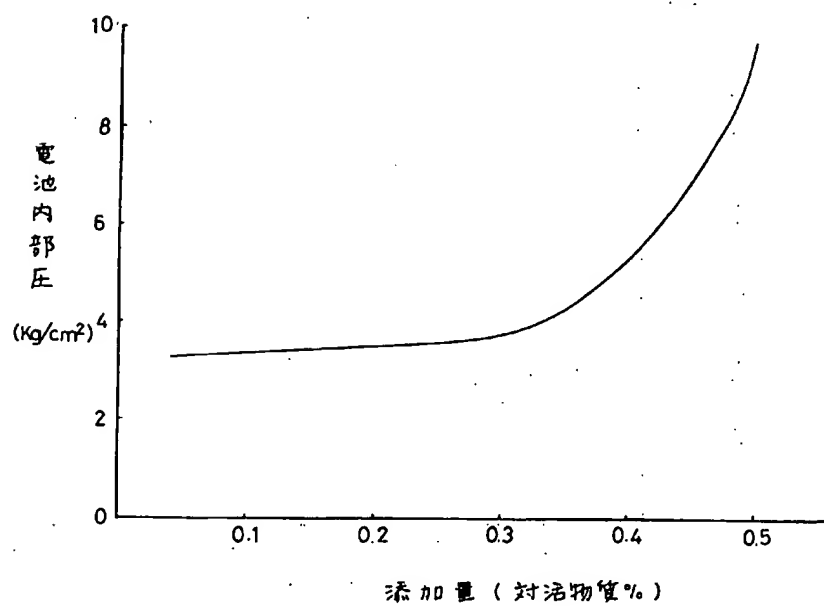
第4図



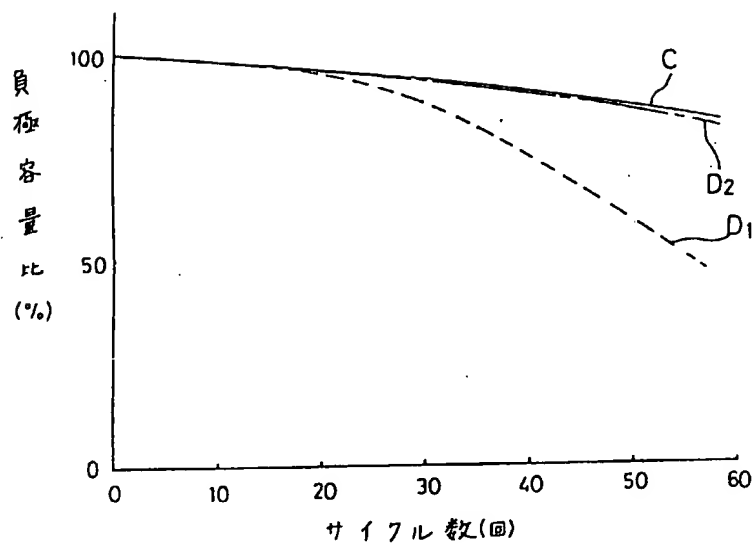
第5図



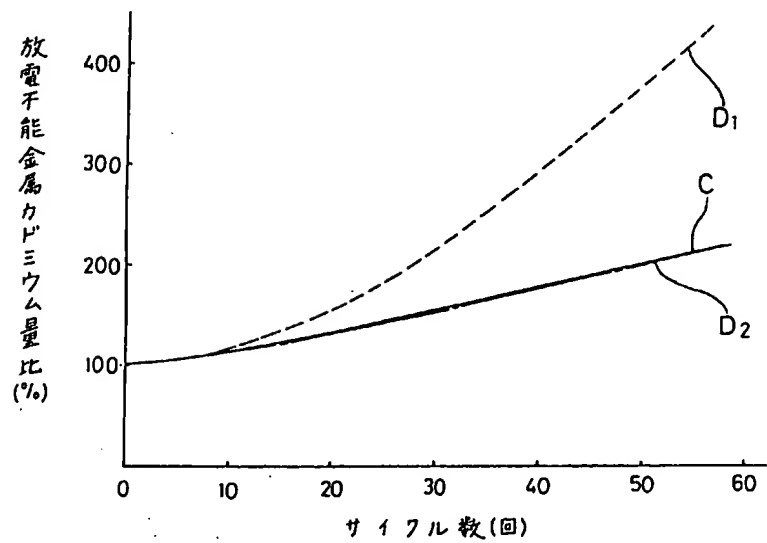
第6図



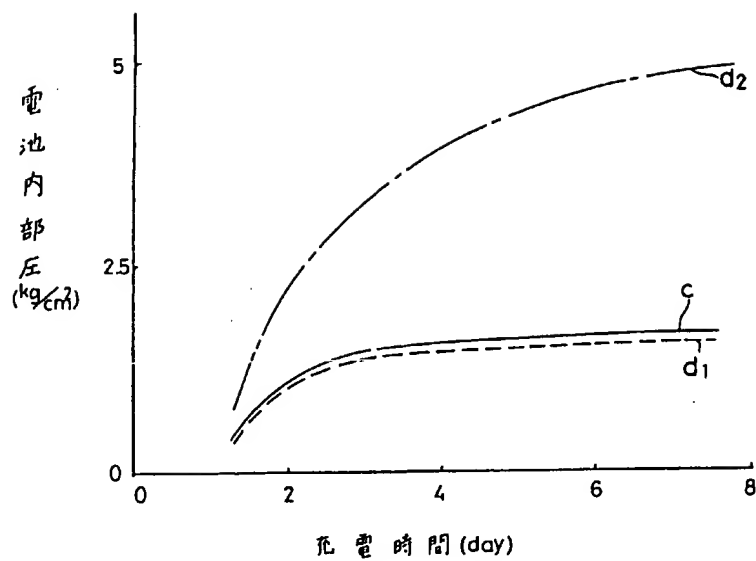
第7図



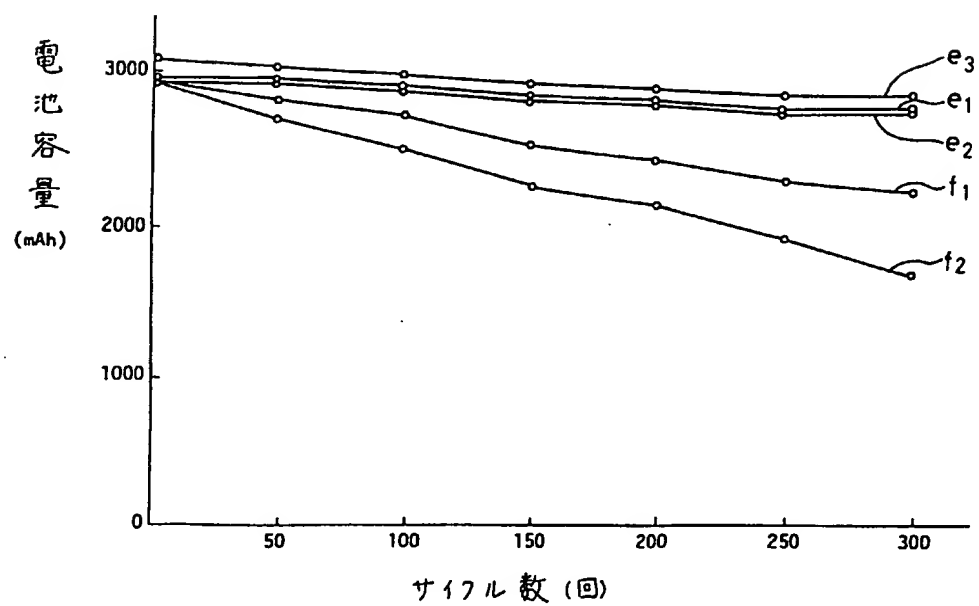
第8図



第9図



第10図



第11図

